

白马河流域除草剂及其代谢产物的时空分布特征与生态风险评价

叶敦雨¹, 孙小银^{1,2}, 赵忠强¹, 孙佳瑶¹

(1.曲阜师范大学 地理与旅游学院, 山东 日照 276826; 2.南四湖湿地生态与环境保护山东省高校重点实验室, 山东 日照 276826)

摘要: [目的] 探讨典型除草剂阿特拉津(ATR)及其代谢产物脱乙基阿特拉津(DEA)、脱异丙基阿特拉津(DIA)在作物生长季(6—9月)的污染特征以及时空变化,为农业小流域除草剂的管理、使用与保护决策提供科学依据。[方法] 在白马河流域沿程设立 18 个采样点,基于实地监测和室内分析,探讨污染物的时空变化特征,并运用熵值法进行生态风险评价。[结果] ①所有采集水样中均有 ATR 及代谢产物检出,其中 ATR 在 6—7 月的地表水样中 100% 检出,8—9 月检出率稍有下降,代谢产物 DEA, DIA 在前两月检出率较低,后两月检出率增加。②白马河污染物空间分布表明,各污染物浓度最高值大多出现于河流上游和中游,下游浓度均相对较低。这可能与河流下游河道宽阔、水流量大、稀释作用较强有关。③生态风险评价结果显示 ATR, DEA 和 DIA 风险等级均为中等,其原因是该河流的水负荷低,稀释能力不足。[结论] 相对于大流域,白马河作为典型农业流域的小支流,水量小、稀释能力不足,造成污染的生态风险高于许多大流域。

关键词: 阿特拉津; 代谢产物; 农业小流域; 生态风险评价

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2022)03-0074-08

中图分类号: X171.5

文献参数: 叶敦雨, 孙小银, 赵忠强, 等. 白马河流域除草剂及其代谢产物的时空分布特征与生态风险评价[J]. 水土保持通报, 2022, 42(3): 74-81. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2022.03.011; Ye Dunyu, Sun Xiaoyin, Zhao Zhongqiang, et al. Spatio-temporal distribution and ecological risk assessment for herbicide and its metabolites in Baima River [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2022, 42(3): 74-81.

Spatio-Temporal Distribution and Ecological Risk Assessment for Herbicide and Its Metabolites in Baima River

Ye Dunyu¹, Sun Xiaoyin^{1,2}, Zhao Zhongqiang¹, Sun Jiayao¹

(1. *Geography and Tourism College, Qufu Normal University, Rizhao, Shandong 276826, China;*

2. *Key Laboratory of Nansihu Lake Wetland Ecological and Environmental Protection, Rizhao, Shandong 276826, China*)

Abstract: [Objective] The spatio-temporal variations of a typical herbicide (atrazine, ATR) and its degradation products [deethylatrazine (DEA) and deisopropylatrazine (DIA)] during the crop growing season (June to September) was investigated in order to provide scientific supports for management, usage, and protection of herbicides in a small agricultural watershed. [Methods] Eighteen sampling sites were designated along the Baima River, and the spatio-temporal dynamics of pollutants were obtained through the combined methods of field monitoring and lab analysis. Ecological risk was evaluated by the risk of herbicides quotient method. [Results] ① ATR and its metabolites were detected in all of the collected water samples. ATR detection rates in surface water samples in June and July were higher than those in August and September. However, the detection rates of metabolites including DEA and DIA were low in the first two months and increased in the later two months. ② The spatial distribution of herbicide pollution in the Baima River showed that the maximum values of pollutants mainly occurred in the upper and middle reaches of the river. The concentration

收稿日期: 2021-11-12

修回日期: 2021-12-21

资助项目: 山东自然科学基金项目“南四湖流域地表水农药污染对土地利用及其景观格局的响应机制研究”(ZR2021MD088)

第一作者: 叶敦雨(1996—), 男(汉族), 山东省滕州市人, 硕士研究生, 研究方向为污染生态学。Email: ydy191476@163.com。

通信作者: 孙小银(1978—), 男(汉族), 重庆市开县人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事流域污染生态过程与生态修复、流域生态服务功能评估与区划的研究。Email: xiaoyin-sky@163.com。

levels in the lower reaches were relatively low, which may be attributed to the wide river channel, large water flow, and strong dilution effect in the lower reaches of the river. ③ The risk levels of ATR, DEA, and DIA for the entire river were all at the moderate level due to low water load and insufficient dilution capacity of the river. [Conclusion] Compared with larger watersheds, the Baima River, as a small tributary of typical agricultural watersheds, has small water volume and insufficient dilution capacity that results in higher ecological pollution risks than many larger basins.

Keywords: atrazine; metabolites; small agricultural watershed; ecological risk assessment

阿特拉津(ATR)又名莠去津,是三嗪苯类除草剂中的一种,可有效抑制阔叶杂草的光合作用,从而去除杂草。由于其除草效率高,价格低廉,在全球范围内已广泛使用 40 a 余,对全球生态环境造成了不同程度的影响^[1-3]。目前,ATR 被列入世界卫生组织国际癌症研究机构公布的 3 类致癌物清单中^[4]。相比于其他农药,ATR 及其代谢产物脱乙基阿特拉津(DEA)和脱异丙基阿特拉津(DIA),其水溶性及稳定性较强,在水中半衰期较长,至少为 42 d^[4-5]。水体中存在的 ATR 及其代谢产物浓度微克每升的水平,也会影响水生动物的性发育^[6-7]。有研究表明,ATR 会导致非目标植物生长发育迟缓甚至完全死亡,对豹蛙、美洲蟾蜍、虹鳟鱼和斑点叉尾鱼有急性毒性,会导致哺乳动物性激素失衡,且具有遗传毒性;而 ATR 的代谢产物 DEA 和 DIA 会抑制单细胞藻类的光合作用,诱导水中两栖动物性别比例偏雌性化并产生亚致死现象,改变斑马鱼幼苗对大肠杆菌的免疫反应能力,增加斑马鱼幼苗的类过敏反应,对浮萍的生长有显著的负面影响^[8-9]。意大利和德国等欧洲国家已经将 ATR 及其 2 种代谢产物列为饮用水常规检测项目,美国环保局(USEPA)也已将它们纳入环境调查项目中^[10]。随着全球气候变化加剧,极端降水事件的频率增加,ATR 及其代谢产物随地表径流冲刷侵蚀进入地表河湖并输送至近海大陆架,加剧了水体 ATR 及其代谢产物污染的范围^[11-13]。

中国从 20 世纪 80 年代开始使用 ATR,之后使用面积递增,每年用量不断增加^[14],尤其是在华北和东北地区施用更加广泛^[15]。直至目前,中国针对 ATR 的使用仍未明确禁止。由于 ATR 的大量施用,导致了一系列环境污染问题。中国太湖、淮河、辽河、北京官厅水库、中国香港地区水库和河水等地表水中均有 ATR 检出的报道^[7,16-19]。目前,关于大尺度流域地表水中 ATR 的环境行为的研究较多,针对农业小流域地表水中 ATR 及其代谢产物的研究相对较少。农业小流域由于其径流量较小、稀释能力弱,且又因集水区农业用地比例大,水中农药污染负荷远比大流域严重,更值得人们关注。此外,目前,国

内外有关地表水农药污染的研究,大多按照河流水文特征分丰水期、枯水期等开展监测研究,围绕作物生长季持续开展农药监测的研究较少。而作物生长季正是农药施用的高峰季节,对周围水体的污染影响更值得关注。白马河是南四湖主要入湖河流之一,而南四湖是南水北调东线工程的调水湖泊之一,其水质关系着调水的成败。因此,白马河农药污染状况直接影响着南四湖水质污染状况,并间接影响南水北调东线工程输水水质。本研究拟通过对典型农业小流域——白马河流域地表水中 ATR 及其代谢产物的时空分布特征及生态风险进行研究,以为农业小流域除草剂的管理、使用与保护决策提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

白马河位于山东省济宁市境内,地理坐标位于东经 116°41′—117°11′,北纬 35°07′—35°33′,地处鲁中南山地丘陵向鲁西南平原的过渡地带,流域地势低平,大致呈东高西低的地势,流域东部多为低山丘陵,中西部多为平原。河流发源于山东省邹城市北部黄山白马泉,流经曲阜、兖州、邹城、微山 4 县市,是南四湖主要入湖河流之一,干流全长约 60 km,流域面积约 936.02 km²,主要支流有石墙河、大沙河、石里沟、望云河等。流域土壤多为冲积潮褐土、冲积潮棕壤和麻砂棕壤。流域位于暖温带大陆性季风气候区,雨热同期,降水多集中于夏、秋季节且多暴雨,流域多年平均降水量为 691.19 mm。流域多年平均径流总量为 3.26×10⁷ m³,年内径流变化较大,径流多集中于夏季。流域 70%以上为农业用地,农业用水是流域水资源的主要消耗方式。流域大部分地区夏秋季多种植玉米,施用的主要除草剂为 ATR。农药残留通过降水与灌溉等产生的地表径流和地下水等多种途径进入到地表水中。因为玉米生长季为 6—9 月,所以本研究在玉米生长季持续开展除草剂 ATR 及其代谢产物的污染研究。

1.2 样品采集与测定

1.2.1 样品采集 2018 年 6—9 月每月对白马河进

行野外常规水质参数现场测定及水样采集。样品采集从白马河上游大牛长水文站开始至下游入湖口附近九孔桥村,共计 18 个采样点,采样以及采样点的布设按照国家标准方法进行^[20],主要根据采样点周围的地形、土地利用状况、河流特征(如河流宽度、表面流速、浑浊度等)等设计采样点。样品采集过程中采用 GPS 进行定位,以获得精确的采样点分布。样品采集共分为两部分:①现场测定常规水质参数;②将水样用聚乙烯瓶密封低温保存至实验室测定 ATR 及其代谢产物 DEA 和 DIA 浓度。常规水质参数的测定采用便携式水质多功能参数仪(HQ30D,美国哈希公司)测定,现场测定地表水水温、pH 值、溶解氧(DO)和电导率。水样采集采用聚乙烯瓶在各采样点不同位置采集 2 瓶水样,每瓶 500 ml,每次共采集 36 瓶水样,合计 144 瓶水样。水样避光、低温保存至实验室。

1.2.2 样品测定 样品中 ATR 及其代谢产物根据 Sun Xiaoying 等(2019)的方法进行分析检测^[21],运用 Agilent 6 890/5 973 N 气相色谱仪进行测定。测定步骤主要分为水样的前处理和上机测试两个步骤。

(1) 水样的前处理步骤。水样经 0.45 μm 水系滤膜抽滤,用量筒准确量取 500 ml 以备富集,分别用 2 \times 2 ml 乙酸乙酯、甲醇、超纯水活化固相萃取小柱(Waterrs Oasis HLB, 6 cc),水样以 4~5 ml/min 的速率匀速通过固相萃取小柱,富集完之后用 2 ml 超纯水淋洗,分别用 2 \times 2 ml 乙酸乙酯—二氯甲烷混合液(体积比 1:1)洗脱收集,用氮吹仪(HZ-DCY-12 SF,上海皓庄仪器有限公司)吹脱浓缩至近干,最后加入 1 ml 正己烷(色谱纯)定容,然后上机测试。

(2) 上机测试。色谱条件,应用 DB-5(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 mm)色谱柱,进样口温度为 240 $^{\circ}\text{C}$,进样方式为无分流进样,进样量为 1 μL ,柱温条件为初温 50 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min,然后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,停留 2 min,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,最后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$,停留 2 min。试验测定 ATR, DEA 和 DIA 方法检出限为 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$, ATR, DEA 和 DIA 回收率为 95%~105%。

1.3 生态风险评价

生态风险评价是定量表征有毒污染物生态危害的一种评价体系^[22]。生态风险评价包括:危害识别、暴露评价、影响评价^[23]。危害识别是指分析污染物对生物潜在的不利影响。暴露评价是指通过对比模型预测或实际测定污染物的浓度与现有质量标准而进行的评价。中国地表水环境质量标准(GB3838-2002)规定地表水中 ATR 质量浓度 $\leq 3 \mu\text{g}/\text{L}$,并未

将代谢产物 DEA 和 DIA 包括进去,但由于其毒性与 ATR 类似,则全面考虑 ATR 对水环境的影响应该将其代谢产物的影响考虑在内^[7]。本研究结果显示,作物生长季各月代谢产物与 ATR 之比值(Z)相对较高(表 1),说明单纯的 ATR 残留已经不能反映 ATR 的环境污染水平,必须整体考虑 ATR 及其代谢产物的影响。代谢产物与 ATR 之比均值为 18.44,说明代谢产物的残留量已超过母体化合物,成为影响水质的主要因素,故本研究综合分析各样品中 ATR, DEA 和 DIA 三者质量浓度之和——总质量浓度(SUM),公式如下:

$$Z = (\text{DEA} + \text{DIA}) / \text{ATR} \quad (1)$$

$$\text{SUM} = \text{ATR} + \text{DEA} + \text{DIA} \quad (2)$$

影响评价是指对污染物的剂量—效应关系的评价。生态风险评价的主要工作体现在暴露评价和影响评价相结合的风险表征过程。表征污染物的生态风险有多种途径,本研究使用熵值法对 ATR 及其代谢产物的生态风险进行初步判断,风险熵(RQ, the risk quotient)的计算方法如下:

$$\text{RQ} = \frac{\text{MEC}(\text{PEC})}{\text{PNEC}} \quad (3)$$

式中:MEC(the measured environmental concentration)为污染物的实测环境浓度,PEC(the predicted environmental concentration)为预测环境浓度,PNEC(the predicted no-effect concentrations)为预测无效应浓度。本研究使用白马河地表水中 ATR, DEA 和 DIA 的实际浓度(MEC),预测无效应浓度(PNEC)使用评估因子法确定,检出污染物的慢性毒性数据来自美国环保署开发的 PBT 分析器^[24]。

1.4 数据分析与统计

首先采用 Excel 2010 软件进行求和及算数平均值等方法处理不同时间河流采样点 ATR, DEA 和 DIA 质量浓度数据。然后采用 Pearson 相关分析法对 ATR, DEA 和 DIA 分别与溶解氧(DO)、电导率、水温和 pH 值等常规水质参数的相关性进行分析,并进行显著性双侧检验。采用 ArcGIS 10.2, Origin 2017 和 SPSS 20.0 软件进行时空数据的处理。应用 RQ 对 ATR, DEA 和 DIA 分别进行生态风险评价。

2 结果与分析

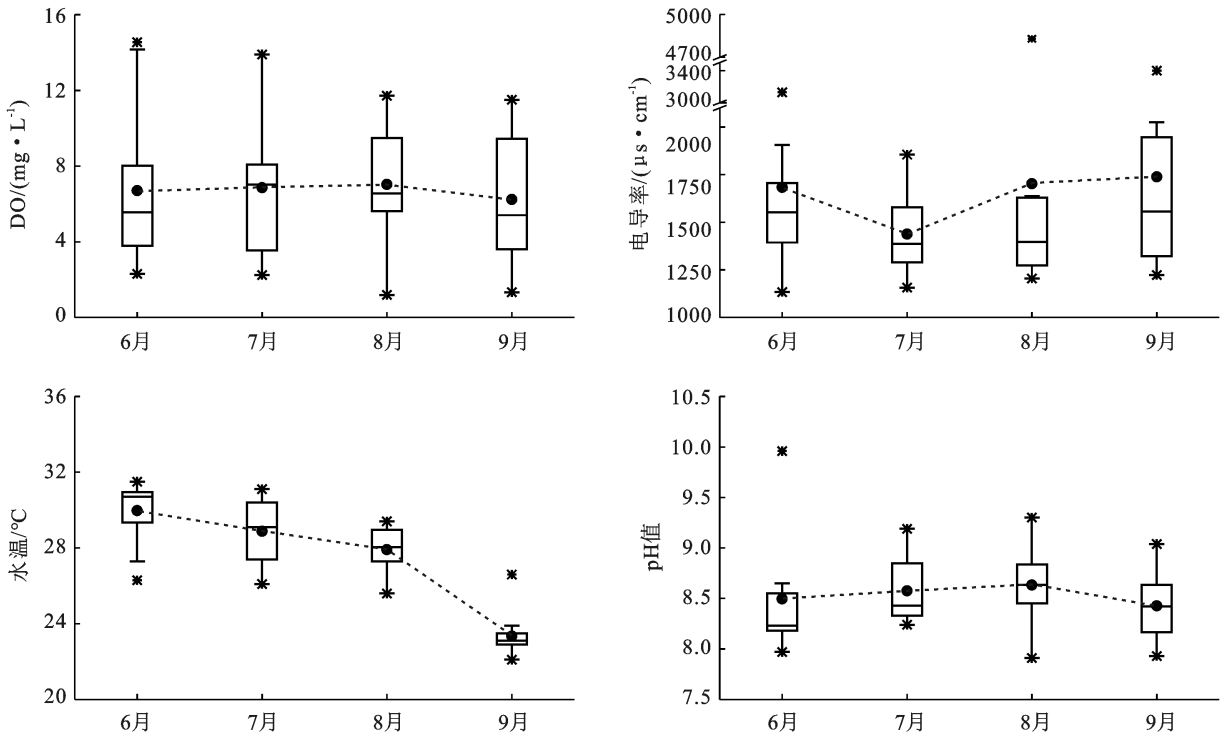
2.1 常规水质参数

河流的水环境条件,如电导率, pH 值, DO 等常规水质参数,会影响农药的污染水平^[25]。而且,农药的降解速率也取决于水的温度, pH 值, 农药自身的

化学性质以及农药在水中的存留时间。白马河 6—9 月地表水水温、pH 值、DO 和电导率见图 1。现场检测结果显示,河流 DO 平均质量浓度变化范围在 1.19~14.54 mg/L 之间,平均值为 6.71 ± 0.47 mg/L; DO 平均质量浓度以 8 月最高(7.03 mg/L),其次是 7 月(6.86 mg/L),然后是 6 月(6.70 mg/L),9 月最低(6.24 mg/L)。7—8 月 DO 浓度较高,可能原因是 7—8 月多暴雨,地表水流量大、DO 浓度高,而 9 月降雨量小,径流量小,故 DO 浓度低。根据国家地表水环境质量标准(GB3838-2002),DO 各月平均质量浓度均优于 II 类水质标准(>6 mg/L)。电导率变化范围

在 906~4 830 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 之间,平均值为 $1 610.50 \pm 220.68$ $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。电导率值以 9 月最高(1 722.50 $\mu\text{s}/\text{cm}$),其次是 8 月(1 689.33 $\mu\text{s}/\text{cm}$),然后是 6 月(1 640.33 $\mu\text{s}/\text{cm}$),7 月最低(1 389.82 $\mu\text{s}/\text{cm}$);电导率的高低与水体中各类离子的总浓度存在正相关关系^[26-27]。白马河 pH 值变化范围在 7.91~9.96 之间,平均值为 8.53 ± 0.11 ,6—9 月水体 pH 值均呈弱碱性。

相关分析表明,水体中 DO,电导率,pH 值等常规水质参数与水中 ATR,DEA 和 DIA 质量浓度的相关性均不显著,说明除常规水质参数之外,可能还有其他因素影响河流农药浓度的变化。



注:黑色圆点代表水质参数的平均值,白色柱子代表水质参数的主要分布范围,星号代表最高值与最低值。下同。

图 1 白马河中溶解氧(DO)、电导率、水温和 pH 值的时间变化

2.2 阿特拉津及其代谢产物污染的时间变化特征

ATR,DEA 和 DIA 在作物生长季各月检出结果见表 1。ATR 在 6—7 月的地表水样中 100% 检出,8—9 月检出率稍有下降,主要原因是 6 月为 ATR 的施用期,土壤中的 ATR 通过降水、灌溉等产生的地表径流流入进入河流,而 8—9 月检出率下降则可能是因为 ATR 的降解。

代谢产物 DEA,DIA 在前两月检出率较低,后两月检出率增加,则可能是因为代谢产物在刚施用之后降解量较少,而后两月降解较多的缘故。

与国内外其他地区关于 ATR,DEA 在地表水中检出浓度的报道(表 2)相比较,可以看出白马河地表水中 ATR 浓度处于中等水平,DEA 浓度则处于较高水平。

表 1 白马河流域 ATR,DEA 和 DIA 各月检出率

项目	月检出率/%			
	6 月	7 月	8 月	9 月
ATR	100	100	88.89	94.44
DEA	88.89	94.44	100	100
DIA	88.89	94.44	100	88.89

注:ATR 代表除草剂;DEA,DIA 皆为其代谢产物。

表 2 国内外流域 ATR,DEA 浓度 $\mu\text{g}/\text{L}$

地区	ATR	DEA	参考文献
中西部耕作区(美国)	0~5.17	0~4.49	[28]
爱德华岛(加拿大)	0~8.97	—	[29]
卡曼杜拉卡亚河(巴西)	0~1.14	—	[30]
东北小流域(中国)	1.01	—	[31]
白马河(本研究)	0~2.14	0~8.97	本研究

白马河 ATR, DEA, DIA 和 SUM 各月平均质量浓度见图 2。ATR 平均质量浓度变化范围 0~2.14 $\mu\text{g/L}$ 之间, 平均值为 $0.28 \pm 0.17 \mu\text{g/L}$; ATR 7 月平均质量浓度最高 ($0.45 \mu\text{g/L}$), 其次是 6 月 ($0.33 \mu\text{g/L}$), 然后是 9 月 ($0.23 \mu\text{g/L}$), 平均质量浓度最低的是 8 月 ($0.13 \mu\text{g/L}$)。

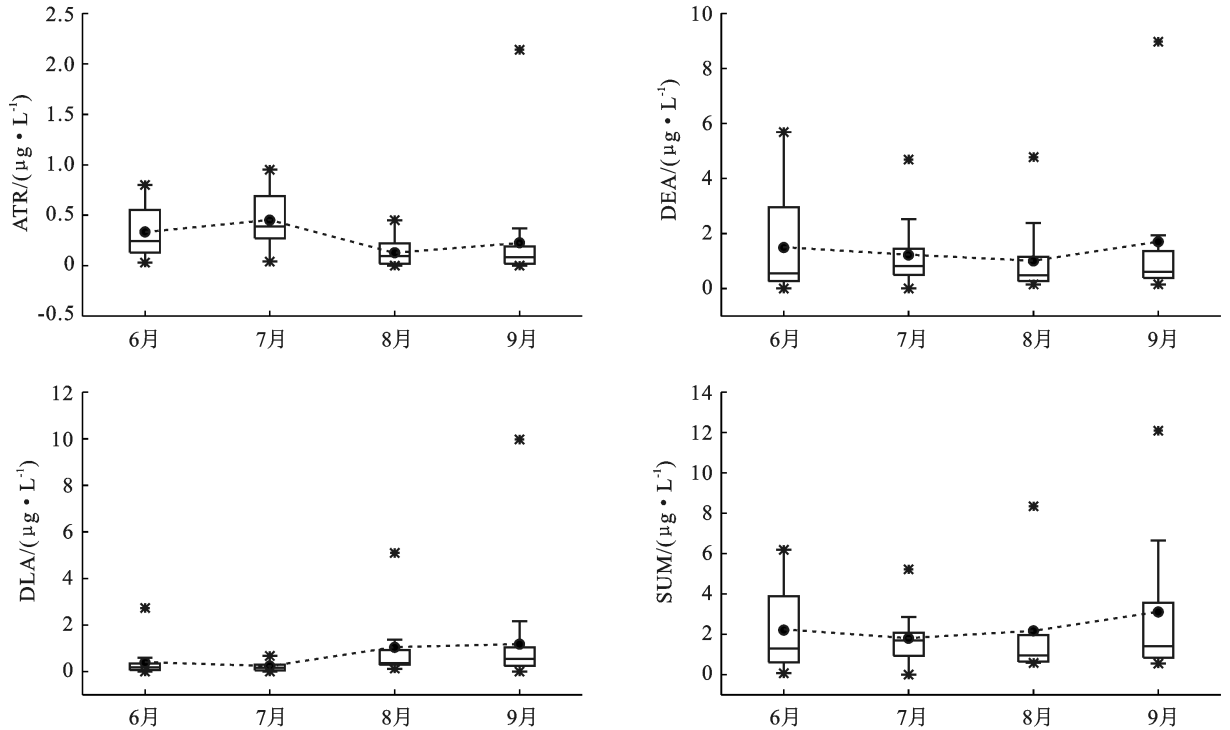


图 2 白马河流域 ATR, DEA, DIA 各月平均质量浓度及总质量浓度 (SUM)

DEA 平均质量浓度变化范围在 0~8.97 $\mu\text{g/L}$ 之间, 平均值为 $1.35 \pm 0.35 \mu\text{g/L}$; DEA 9 月平均质量浓度最高 ($1.70 \mu\text{g/L}$), 其次是 6 月 ($1.49 \mu\text{g/L}$), 然后是 7 月 ($1.22 \mu\text{g/L}$), 平均质量浓度最低的是 8 月 ($1.00 \mu\text{g/L}$)。DIA 平均质量浓度变化范围在 0~9.97 $\mu\text{g/L}$ 之间, 平均值为 $0.71 \pm 0.47 \mu\text{g/L}$; DIA 在 9 月的平均质量浓度最高 ($1.17 \mu\text{g/L}$), 其次是 8 月 ($1.04 \mu\text{g/L}$), 然后是 6 月 ($0.38 \mu\text{g/L}$), 平均质量浓度最低的是 7 月 ($0.23 \mu\text{g/L}$)。综上所述, 代谢产物 DEA, DIA 在 9 月浓度最高, 推测此时大部分 ATR 在 6 月施用之后都逐渐降解为代谢产物, 故其浓度最高。对比 ATR, DEA 和 DIA 可以发现, ATR 各月平均质量浓度均低于其代谢产物。DEA, DIA 浓度与母体化合物的平均比值为 18.44 (表 3), 说明河流中的 ATR 大部分会降解为代谢产物。而 9 月比值最高, 说明此时大部分 ATR 已经降解为代谢产物。

表 3 白马河流域各月代谢产物与 ATR 之比 (Z)

项目	6 月	7 月	8 月	9 月	均值
Z	7.87	4.49	17.87	43.51	18.44

主要原因是除草剂的施用主要集中在 6 月, 而降水则主要集中于 7 月、8 月, 丰沛的降水经地表径流侵蚀土壤导致除草剂流失进入河流, 河流流量经地表径流的汇入逐渐增大, 导致初时 (7 月) 水体中 ATR 浓度较高, 随着河流流量的不断增大及 ATR 的降解, ATR 浓度降低。

SUM 变化范围在 0.07~12.09 $\mu\text{g/L}$ 之间, 平均值为 $2.34 \pm 0.76 \mu\text{g/L}$, 说明所有采集水样中均有除草剂或者代谢产物被检出。9 月 SUM 最高, 表明 9 月河流除草剂代谢产物自施用之后逐渐累积, 污染相对较高。

2.3 阿特拉津及其代谢产物污染的空间变化

按照地形地貌特征可以将河流划分为上游、中游、下游 3 段, 按月分别评价各采样点和河段除草剂 ATR, DEA, DIA 和 SUM 污染特征, 结果见图 3。纵观白马河沿程各采样点, 各污染物浓度最高值大多出现于河流上游和中游。位于上游的大牛长水文站 (s_1) 和中游的夹坊村 (s_{11}) 的污染物浓度在各月一直处于较高水平。除 6 月下游郭里镇北洼七里沟 (s_{15}) DEA, SUM 质量浓度最高 (分别为 $5.69 \mu\text{g/L}$, $6.19 \mu\text{g/L}$) 外, 其余各月下游污染物浓度均相对较低, 这可能与河流下游河道宽阔、水流量大、稀释作用较强有关, 导致下游污染物浓度较低。

对比分析 6 月各河段 ATR, DEA 和 DIA 浓度, 上、中、下游没有显著的差别, 主要原因可能是 6 月为

除草剂 ATR 的施用季节,除草剂在流域广泛施用,流失普遍,导致整条河流的除草剂污染在空间分布上没有明显的差别。

对比 6—9 月各河段 SUM,随着时间推移,上

游和下游 SUM 呈增长趋势,可能与 ATR 降解生成 DEA 和 DIA 有关;而下游 SUM 呈下降趋势,可能与雨季下游水量增长速度快,稀释作用不断加强有关。

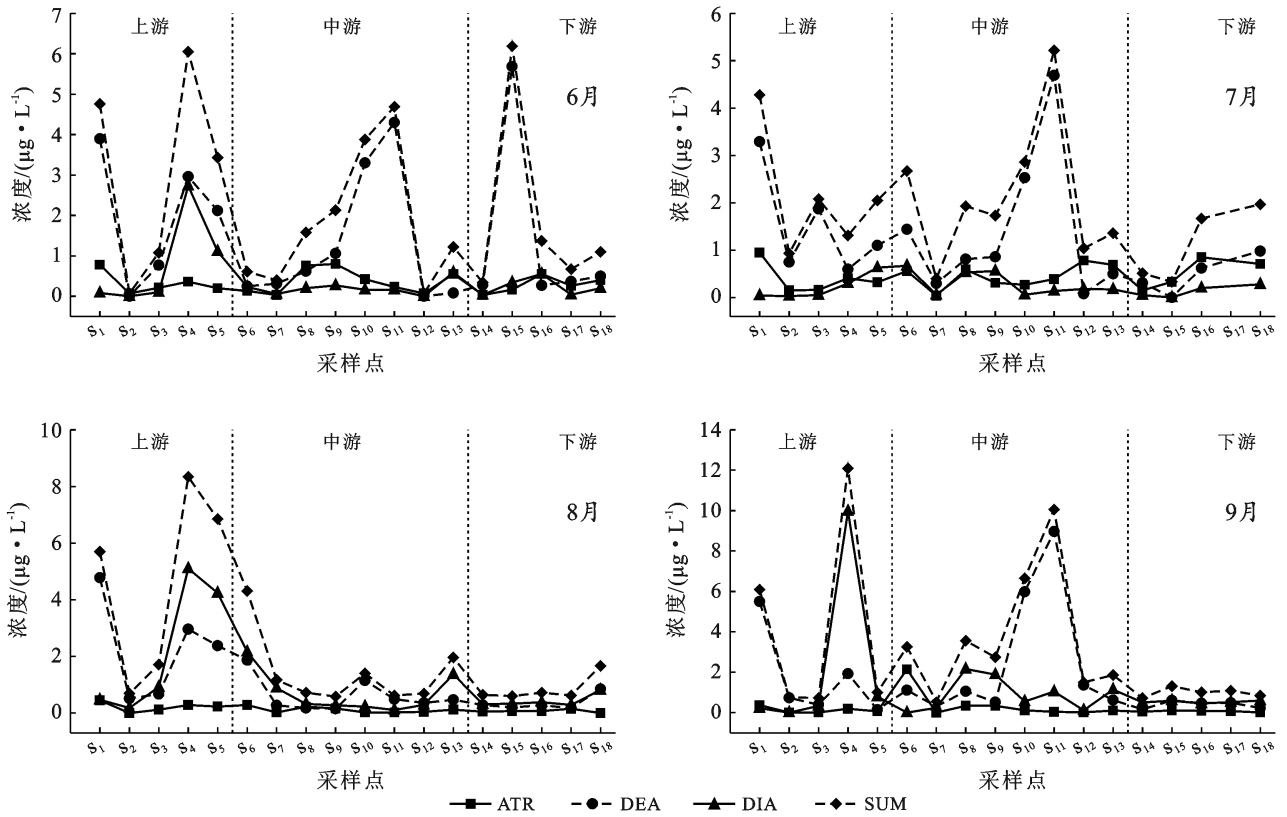


图 3 白马河流域 6—9 月 ATR,DEA,DIA 及其总合(SUM)沿程浓度变化情况

2.4 阿特拉津及其代谢产物的生态风险评价

选取 ATR 外推因子(AF, the assessment factor)为 10, DEA, DIA 选取 AF 为 100, 确定污染物的 PNEC^[25], ATR, DEA 和 DIA 的 PNEC 分别为 10, 20, 30 $\mu\text{g}/\text{L}$ (表 4)。一般认为,当 $\text{RQ} > 1$ 时,为高风险; RQ 介于 0.1~1 之间时,为中等风险;当 $\text{RQ} < 0.1$ 时,为低风险^[32]。为了严格地评价地表水中农药的潜在危害,在本研究中农药的风险等级以该农药最大 RQ 值所在风险等级为准。评价结果显示, ATR, DEA 和 DIA 风险等级均为中等,但 ATR 仅在河流中游 1 个采样点(毛堂水文站, s_6)具有中等风险(RQ

为 0.21),其他河段风险等级为低等; DIA 在上游 3 个采样点(东纪沟大桥, s_4 ; 马楼水文站, s_5)中存在中等风险, RQ 分别为 0.17, 0.14, 0.33; DEA 共在 15 个采样点中具有中等风险,占采样点总数的 21.1%,其中 8 个采样点位于河流上游(大牛长水文站, s_1 ; 东纪沟大桥, s_4 ; 马楼水文站, s_5), 6 个位于中游(石里沟支流, s_{10} ; 夹坊村, s_{11}), 1 个位于下游(郭里镇北洼七里沟, s_{15})。综合 ATR, DEA 和 DIA 具有中等风险的采样点的空间分布,发现河流下游仅分布有 1 个采样点,其余采样点均位于河流上、中游,说明 ATR, DEA 和 DIA 的污染在白马河上、中游较为严重,下游污染较轻。

表 4 对鱼类、水生无脊椎动物和藻类的生态毒性终点及农药的相关 PNEC 值(有效值)

项目	鱼类	水生无脊椎动物	藻类	临界浓度	AF	PNEC/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
ATR	2 000	250	100	NOEC: 100	10	10
DEA	—	5 100	2 000	LC50: 2 000	100	20
DIA	—	7 200	3 000	LC50: 3 000	100	30

3 讨论

与母体化合物(ATR)一样,代谢产物 DEA 也被列为危害性较强的污染物,具有较高的生态风险,其在环境中的残留同样备受关注。然而,目前针对水环境中 ATR 代谢产物污染的时空分布开展的研究相对较少。代谢产物由母体化合物降解而来,其在水环境中的污染的时空分布不仅与农业径流的输入有关,还与母体化合物降解的速率、周围环境条件(如 pH 值、电导率等)有关,表现出与母体化合物不一样的时空分布特征。例如,本研究分析表明,地表水中母体化合物 ATR 的浓度在农药施用的早期(作物生长季的幼苗期)相对较高,而代谢产物则在作物生长季成熟期浓度较高,这是因为 ATR 降解为代谢产物需要一定的时间造成的。水环境中代谢产物浓度的时空分布的滞后性,这就需要对地表水环境作出与母体化合物不一样的措施。

此外,与大尺度流域相比,农业小流域流量小,稀释作用弱,对污染的稀释作用差,而农业流域农药施用广泛,污染输入量大,导致农业小流域污染负荷相对较高,往往存在比干流的污染更严重的现象,故而农业小流域的农药污染状况更需要得到关注。针对农业小流域污染防控,可以采取退耕还林、还草或建立河岸植被缓冲带、人工湿地等措施,能够有效拦截农药等面源污染物进入河流,减少对河流湖泊的污染。

4 结论

(1) 在作物生长季所有采集的水样中均有除草剂 ATR 及其代谢产物 DEA, DIA 检出, ATR, DEA 和 DIA 检出率分别为 95.77%, 95.77%, 92.96%, 说明在研究区内存在普遍的除草剂污染。

(2) ATR 在 6—7 月的地表水样中 100% 检出, 8—9 月检出率稍有下降, 代谢产物 DEA, DIA 在前两月检出率较低, 后两月检出率增加。

(3) 与国内外同类地区研究相比, 白马河流域 ATR 污染处于中等水平, 但其代谢产物 DEA 污染相对较高。

(4) ATR 在 6 月广泛施用, 但是在地表水中 7 月平均浓度最高, 主要与 6 月末至 8 月初降雨相对集中, 地表径流侵蚀土壤导致除草剂流失进入河流; 代谢产物 DEA, DIA 在 9 月浓度最高, 这与母体化合物转化为代谢产物需要一定的时间有关。作物生长季中 9 月总除草剂浓度最高, 其中代谢产物占有较大比重。两种代谢产物在水体中的浓度远大于母体化合

物 ATR, 对白马河地表水的污染也更为显著。

(5) 生态风险评价结果显示 ATR, DEA 和 DIA 风险等级处于中等水平; 19 个中等风险数据中, 其中 18 个为代谢产物浓度达到中等风险值。在本研究区, 代谢产物浓度远高于 ATR, 代谢产物浓度与母体化合物的浓度的平均比值为 18.44, 因此, 应该加强对代谢产物 DEA 和 DIA 的研究和控制, 采取与母体化合物不一样的措施。

[参 考 文 献]

- [1] 李博. 土壤中阿特拉津环境行为及降解转化研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(5): 141-145.
- [2] Yang Xiaoyan, Wei Huanyu, Zhu Changxiong, et al. Biodegradation of atrazine by the novel *Citricoccus* sp. strain TT3 [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 144-150.
- [3] 蔺中, 张倩, 李文清, 等. 土壤阿特拉津的生物修复机制的研究[J]. 科技资讯, 2018, 16(11): 116-117.
- [4] 沈佳伦, 邓艳玲, 张安平, 等. 脱乙基阿特拉津和脱异丙基阿特拉津在两种旱地土壤中的消解动态及影响因素[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 448-454.
- [5] 陈建军, 何月秋, 祖艳群, 等. 除草剂阿特拉津的生态风险与植物修复研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(S1): 289-293.
- [6] Rhine E D, Fuhrmann J J, Radosevich M. Microbial community responses to atrazine exposure and nutrient availability: Linking degradation capacity to community structure [J]. *Microbial Ecology*, 2003, 46(2): 145-160.
- [7] 任晋, 蒋可. 官厅水库水中莠去津及其降解产物残留的分析[J]. 分析实验室, 2004, 23(12): 17-20.
- [8] Liu Zhenzhen, Fu Zhengwei, Jin Yuanxiang. Immunotoxic effects of atrazine and its main metabolites at environmental relevant concentrations on larval zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 212-220.
- [9] 沈佳伦. 阿特拉津对大豆的胁迫机制及其降解产物的消解动态研究[D]. 浙江 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- [10] Campbell J L, Andersen M E, Hinderliter P M, et al. PBPK model for atrazine and its chlorotriazine metabolites in rat and human [J]. *Toxicological Sciences*, 2016, 150(2): 441-453.
- [11] Paerl H W, Hall N S, Hounshell A G, et al. Recent increase in catastrophic tropical cyclone flooding in coastal North Carolina, USA: Long-term observations suggest a regime shift [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 10620.
- [12] Beaulieu J J, DelSontro T, Downing J A. Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1375.

- [13] Turner R E, Rabalais N N. Coastal eutrophication near the Mississippi River delta [J]. *Nature*, 1994, 368 (6472):619-621.
- [14] 李清波, 黄国宏, 王颜红, 等. 阿特拉津生态风险及其检测和修复技术研究进展[J]. *应用生态学报*, 2002, 13 (5):625-628.
- [15] 司友斌, 孟雪梅. 除草剂阿特拉津的环境行为及其生态修复研究进展[J]. *安徽农业大学学报*, 2007, 34(3):451-455.
- [16] 塔娜, 冯建芳, 孙成, 等. 太湖梅梁湾水体中阿特拉津的毛细管气相色谱法测定[J]. *环境污染与防治*, 2005, 27 (8):634-636.
- [17] 任晋, 蒋可, 周怀东. 官厅水库水中阿特拉津残留的分析及污染来源[J]. *环境科学*, 2002, 23(1):126-128.
- [18] 严登华, 何岩, 王浩. 东辽河流域地表水体中 Atrazine 的环境特征[J]. *环境科学*, 2005, 26(3):203-208.
- [19] Cai Zongwei, Wang Dongli, Ma W T. Gas chromatography/ion trap mass spectrometry applied for the analysis of triazine herbicides in environmental waters by an isotope dilution technique [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 503(2):263-270.
- [20] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [21] Sun Xiaoyin, Liu Fei, Shan Ruifeng, et al. Spatiotemporal distributions of Cu, Zn, metribuzin, atrazine, and their transformation products in the surface water of a small plain stream in Eastern China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(7):433.
- [22] 智昕, 牛军峰, 唐阵武, 等. 长江水系武汉段典型有机氯农药的生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(1):168-173.
- [23] 赵建亮, 应光国, 魏东斌, 等. 水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价方法体系研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2011, 6(6):577-588.
- [24] United States Environmental Protection Agency. Guidelines for Ecological Risk Assessment. EPA/630/R-695/002 F. [R]. Washington D C: Usepa, 1998.
- [25] Ren Wenjie, Wang Meie, Zhou Qixing. Effect of soil pH and organic matter on desorption hysteresis of chlorimuron-ethyl in two typical Chinese soils [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(4):552-561.
- [26] 高樱红. 降水离子浓度总和与电导率的关系[J]. *化学分析计量*, 2002, 11(2):62-63.
- [27] 周光益, 田大伦, 邱治军, 等. 广州市流溪河降水离子浓度与电导率关系[J]. *生态科学*, 2009, 28(5):465-470.
- [28] Mahler B J, van Metre P C, Burley T E, et al. Similarities and differences in occurrence and temporal fluctuations in glyphosate and atrazine in small Midwestern streams (USA) during the 2013 growing season [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579:149-158.
- [29] Xing Zisheng, Chow L, Cook A, et al. Pesticide application and detection in variable agricultural intensity watersheds and their river systems in the maritime region of Canada [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 63(4):471-483.
- [30] Barizon R R M, de Oliveira Figueiredo R, de Souza Dutra D R C, et al. Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil [J]. *Journal of Environmental Science and Health(Part B)*, 2020, 55 (3):283-292.
- [31] Ouyang Wei, Cai Guanqing, Tysklind M, et al. Temporal-spatial patterns of three types of pesticide loadings in a middle-high latitude agricultural watershed [J]. *Water Research*, 2017, 122:377-386.
- [32] 郭强, 田慧, 毛潇萱, 等. 珠江河口水域有机磷农药水生生态系统风险评价[J]. *环境科学*, 2014, 35(3):1029-1034.